

25.12.98

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1997年12月25日

出 願 番 号
Application Number:

平成 9年特許願第358552号

出 願 人
Applicant (s):

日立金属株式会社

REC'D 19 FEB 1999

WIPO PCT

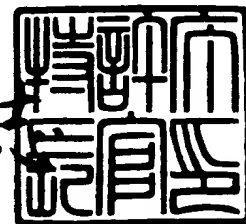
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 2月 5日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

山 佐 建 彦



出証番号 出証特平11-3002661

【書類名】 特許願

【整理番号】 JK97078

【提出日】 平成 9年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 1/10

【発明の名称】 フェライト磁石およびその製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

【氏名】 高見 崇

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

【氏名】 久保田 裕

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

【氏名】 緒方 安伸

【特許出願人】

【識別番号】 000005083

【氏名又は名称】 日立金属株式会社

【代表者】 枝 徹也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010375

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】

要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェライト磁石およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$
(ここでAはSr、Baのうち少なくとも1種以上、RはLa、Nd、Prのうち少なくとも1種以上であってLaを必ず含む、MはMn、Co、Niのうち少なくとも1種以上)、

$$0.05 \leq x \leq 0.5$$

$$(x/(2.4n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$$

$$5.4 \leq n \leq 6.0$$

なる基本組成を有することを特徴とするフェライト磁石。

【請求項2】 前記基本組成物に対して重量百分比率で0.20～0.50%のSiO₂および0.35～0.55%のCaOを含有する請求項1に記載のフェライト磁石。

【請求項3】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$
(ここでAはSr、Baのうち少なくとも1種以上、RはLa、Nd、Prのうち少なくとも1種以上であってLaを必ず含む、MはMn、Co、Ni、Znのうち少なくとも2種以上であってCoを必ず含む)、

$$0.05 \leq x \leq 0.5$$

$$(x/(2.4n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$$

$$5.4 \leq n \leq 6.0$$

なる基本組成を有することを特徴とするフェライト磁石。

【請求項4】 前記基本組成物に対して重量百分比率で0.20～0.50%のSiO₂および0.35～0.55%のCaOを含有する請求項3に記載のフェライト磁石。

【請求項5】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$
(ここでAはSr、Baのうち少なくとも1種以上、RはLa、Nd、Prのうち少なくとも1種以上であってLaを必ず含む、MはMn、Co、Niのうち少なくとも1種以上)、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ 、 $(x/(2.4n)) \leq y \leq (x/(1.$

6n))、 $5.4 \leq n \leq 6.0$ なる基本組成を有する原料粉末を、平均粒径が $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲まで粉碎後、乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項6】 粉碎時あるいは混練時に分散剤を固形分に対して重量百分比率で $0.2 \sim 2.0\%$ 添加する請求項5に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項7】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$
(ここでAはSr、Baのうち少なくとも1種以上、RはLa、Nd、Prのうち少なくとも1種以上であってLaを必ず含む、MはMn、Co、Ni、Znのうち少なくとも2種以上であってCoを必ず含む)、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ 、 $(x/(2.4n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$ 、 $5.4 \leq n \leq 6.0$ なる基本組成を有する原料粉末を、平均粒径が $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲まで粉碎後、乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項8】 粉碎時あるいは混練時に分散剤を固形分に対して重量百分比率で $0.2 \sim 2.0\%$ 添加する請求項7に記載のフェライト磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は広範囲な磁石応用品分野において極めて有用であり、従来に比して高い飽和磁化(σ_s)と保磁力(iH_c)とを具備した新しい高性能フェライト磁石およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

フェライト磁石は、例えばモーター、発電器等の回転機を含む種々の用途に使用されている。最近は特に自動車用回転機分野では小型・軽量化を目的とし、電気機器用回転機分野では高効率化を目的としてより高磁気特性を有するフェライト磁石が求められている。

従来SrフェライトあるいはBaフェライトの高性能焼結磁石は以下のように製造されていた。すなわち、酸化鉄とSrまたはBaの炭酸塩を混合後、仮焼処理によりフェライト化反応を終了させる。仮焼されたクリンカーを粗粉碎する。

粗粉碎された仮焼粉を、焼結挙動の制御を目的として SiO_2 、 SrCO_3 および CaCO_3 、さらには保持力 iHc の制御を目的として Al_2O_3 あるいは Cr_2O_3 等の添加物とともに粉末の平均粒径値が $0.7 \sim 1.0 \mu\text{m}$ になるまで微粉碎する。微粉碎されたスラリーを磁場中で配向させながら湿式成形し成形体とする。成形体を焼成し、その後製品形状に加工し製品とする。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

このような製造方法を前提とした場合、フェライト磁石の高性能化の方法は以下の5つに大きく分類されると考えられる。

第1の方法は微粒化である。焼成体における結晶粒の大きさが、M型Srフェライト磁石の臨界単磁区粒子径である約 $0.9 \mu\text{m}$ に近いほど保持力 iHc は最大となるため、焼成時の粒成長を見込んで、微粉碎平均粒径値を例えば $0.7 \mu\text{m}$ 以下に微粒化すればよい。しかしながら本方法では、微粒化するほど湿式成形時の脱水特性が悪くなり、生産効率が落ちるという問題を有する。

第2の方法は焼成体の結晶粒の大きさをできるだけ均一にすることである。理想的には結晶粒の大きさを極力均一にしてその値を上記の臨界単磁区粒子径値（約 $0.9 \mu\text{m}$ ）とすればよい。この値より大きな結晶粒も小さな結晶粒も保持力 iHc の低下につながるからである。この方式による具体的な高性能化の手段は微粉碎粉の粒径分布を改善することにあるが、工業的生産を前提とした場合にはボールミルやアトライターなどの既存の粉碎機を用いざるを得ず、その改善程度には自ずから限界がある。また近年、化学的沈殿法により均一な粒子径を有するフェライト微粒子を作製する試みが公表されているが、工業的大量生産に適合する方式とはいえない。

第3の方法は磁氣的異方性を左右する結晶配向度を向上させることである。本方法における具体的手段としては、表面活性剤を微粉碎スラリーに添加してスラリー中のフェライト粒子の分散性を向上したり、配向時の磁場強度を強くすること等が挙げられる。

第4の方法は焼成体の密度を向上させることである。Srフェライト焼成体の理論密度は 5.15 g/cc である。現在市場に供されているSrフェライト磁

石の密度は概ね $4.9 \sim 5.0 \text{ g/cc}$ の範囲にあり、この値は対理論密度比で $95 \sim 97\%$ に相当する。高密度化させれば、残留磁束密度 B_r の向上が期待されるが、上記の密度範囲を越えてさらに高密度化するには、HIP等の特殊な高密度化手段が必要である。しかしながらこのような特殊なプロセスの導入は製造原価の増加に結びつき、廉価磁石としてのフェライト磁石の特長を失わしめる可能性がある。

第5の方法はフェライト磁石を構成する主組成物であるフェライト化合物自体の飽和磁化 σ_s あるいは結晶磁気異方性定数を向上させることである。飽和磁化 σ_s の向上は直接的に残留磁束密度 B_r の向上へ結びつく可能性を有している。また結晶磁気異方性定数の向上は保磁力 H_c の向上へ結びつく可能性を有している。従来において生産されているフェライト化合物はM(マグネトプランバイト)型の結晶構造を有している。このM型より大きな飽和磁化を有するW型フェライトの検討も鋭意行われているものの、雰囲気制御の困難さのため量産化が実現されるには至っていない。

このような状況の中で、上記第1～第4の方法によりフェライト磁石の高性能化が図られているのが現状である。

しかしながら、 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ で表される化合物を主組成物とし上記第1～第4の方法でこれ以上の格段の高性能化を図ることは下記の理由により困難になっている。即ち第1の理由は上記第1～第4の方法が生産性を阻害する条件を有していたり、量産工程を考慮した場合の実現が困難な内容を含んでいるためである。第2の理由は磁気特性、特に残留磁束密度値 B_r が既に理論値に近いレベルに達しているためである。

従って、本発明の課題は上記第5の方法により格段に優れた磁気特性を有する新しいフェライト磁石とその製造方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記課題を達成するために、本発明は $\text{AO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ここでAはSr、Baのうち1種以上) で表すことができる組成物に別種の金属酸化物を添加することにより、上記組成物のAおよびFe元素の一部を別種元素で置換することを目

的とした方法を見出した。

マグネトプランバイト型フェライト磁石の磁性はFeイオンの磁気モーメントが担っており、この磁気モーメントがFeイオンサイトにより部分的に反平行方向に配列したフェリ磁性体の磁気構造を有している。この磁気構造において飽和磁化を向上させるためには2つの方法がある。第1の方法は反平行方向に向いた磁気モーメントに対応するサイトのFeイオンを、Feイオンより小さな磁気モーメントを有するかあるいは非磁性の別種の元素で置換することである。第2の方法は平行方向に向いた磁気モーメントに対応するサイトのFeイオンを、Feイオンより大きな磁気モーメントを有する別種の元素で置換することである。

また上記の磁気構造において結晶磁気異方性定数を増加させるための方法は、Feイオンをより結晶格子との相互作用が強い別種の元素で置換することである。具体的には軌道角運動量に由来する磁気モーメントが残存しているかあるいは大きい元素で置換することである。

本発明者等は以上を念頭におき、種々の金属酸化物を添加することにより、Feイオンを種々の元素で置換することを目的とした膨大な検討を詳細に行った結果、Mn、Co、NiおよびZnが磁石特性を顕著に改善する元素であることを見出した。しかしながら単純に上記元素を加えただけでは十分な効果は得られない。なぜならば、Feイオンを別種の元素で置換しようとする、イオン価数のバランスがくずれ異相が発生してしまうためである。この現象を回避するために、電荷補償を目的にSrあるいはBaサイトを別種の元素で置換すればよく、その目的のためにはNd、Prも使用できるが、特にLaが有効であることを見だし本発明をなしたものである。

【0005】

即ち本発明は、原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$ (ここでAはSr、Baのうち少なくとも1種以上、RはLa、Nd、Prのうち少なくとも1種以上であってLaを必ず含む、MはMn、Co、Niのうち少なくとも1種以上)、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ 、 $(x/(2.4n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$ 、 $5.4 \leq n \leq 6.0$ なる基本組成を有するフェライト磁石である。R中においてLaの占める割合は、好ましくは50原子%以上、より好ましくは70原子%以

上、特に好ましくは99原子%以上であり、飽和磁化向上のためにはRとしてLaだけを用いることが理想である。MとしてMn、Co、Niのいずれでも本発明を構成し得るが、より高い保磁力を得るためにCoが特に好ましい。

また本発明は、原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$ (ここでAはSr、Baのうち少なくとも1種以上、RはLa、Nd、Prのうち少なくとも1種以上であってLaを必ず含む、MはMn、Co、Ni、Znのうち少なくとも2種以上であってCoを必ず含む)、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ 、 $(x/(2.4n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$ 、 $5.4 \leq n \leq 6.0$ なる基本組成を有するフェライト磁石である。MとしてCo、Mn、Ni、Znのうちの2種以上でかつCoを必ず含む複合置換の場合も本発明を構成できるが、磁石特性として保磁力をより重視する場合はMに占めるCo含有量を、好ましくは50原子%以上、より好ましくは70原子%以上とするのがよい。

ここで、良好な磁気特性を得るためには、n値は5.4以上、6.0以下でなければならない。n値が6.0を越える場合には、マグネトプランバイト相以外の異相(例えば $\alpha-Fe_2O_3$)が生成し、磁気特性が低下してしまう。またn値が5.4未満の場合には、十分に良好な残留磁束密度が得られない。

またx値は0.05以上、0.5以下とする。x値が0.05未満であれば、本発明に関わる有意の効果が認められず、0.5を越えれば逆に磁気特性が低下する。

y値とx値の間には、電荷補償の目的を実現するためには、 $y = x/(2.0n)$ の関係が成り立つ必要があるが、y値が $x/(1.6n)$ 以上、 $x/(2.4n)$ 以下であれば本発明の効果を実質的に損なうことは無い。本発明ではy値が $x/(2.0n)$ からずれた場合、 Fe^{2+} を含む場合があるが、本発明に何ら支障はない。

【0006】

以上の基本組成物は以下に示すフェライト磁石の標準製造工程の仮焼段階で、

混合→仮焼→粉碎→成形→焼結

実質的に形成しておくことができる。即ち、RおよびM元素は上記工程の混合段階で加えた方が仮焼と焼結の2回の高温加熱過程を経ることになり、固体拡散

が進行してより均一な組成物が得られる。しかしながら上記標準製造工程の粉碎段階で、RおよびM元素の酸化物を添加することにより、特許請求の範囲の請求項1に記載された化学式に実質的に同一の組成物にすることによっても、本発明の効果を実質的に損なうことはない。

高性能のフェライト焼結体を得るためには、焼結現象を制御する元素として SiO_2 および CaO (CaCO_3)を粉碎段階で添加することが望ましい。

SiO_2 は焼結時の粒成長を抑制する添加物であり、添加量は重量百分比率で0.20~0.50%が適切である。0.20%未満では焼結時に粒成長が過度に進行し、保磁力が低下する。0.50%を越えると粒成長が過度に抑制され、粒成長とともに進行する配向度の改善が不十分であり、残留磁束密度が低下する。

一方 CaO は粒成長を促進する元素であり、添加量は重量百分比率で0.35~0.55%が適切である。0.55%を越えると焼結時に粒成長が過度に進行し、保磁力が低下する。0.35%未満では粒成長が過度に抑制され、粒成長とともに進行する配向度の改善が不十分であり、残留磁束密度が低下する。

【0007】

上記の組成物からさらに高性能のフェライト焼結体を得るためには、上記の標準製造工程の替わりに以下に示す方法により製造することが望ましい。即ち、上記組成物を平均粒径値が0.4~0.7 μm の範囲まで湿式にて粉碎し、その後濃縮あるいは乾燥、解砕した後、混練後、湿式成形して焼結するという技術的手段を採用することが望ましい。

平均粒径で0.4 μm 未満まで粉碎すると、焼結時に異常粒成長が生じ保磁力が低下するとともに、湿式成形時の脱水特性が悪化する。0.7 μm を越える場合には、焼結体組織において粗大な結晶粒の存在比率が増加する。

高い磁気特性を有するフェライト磁石を得るためには、組成が適当に制御されたフェライト粉末を準備することに加えて、このフェライト粉末がスラリー中で凝集しないことが重要である。そこで本発明者らはフェライト粉末をスラリー中で各粒子が独立して存在し得る状態を作り出すべく種々検討した結果、フェライト粉末を含むスラリーを粉碎後乾燥あるいは濃縮した後、高濃度のスラリー状態にして、分散剤を添加して混練することにより剪断力が加えられ、凝集が解かれ

、配向性が向上し、磁気特性が向上することを見いだした。また混練時に分散剤を添加することにより、分散剤の吸着による表面改質で良好な分散状態となり更に磁力が向上することを見いだしたのである。

分散剤としては、界面活性剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸石鹼、高級脂肪酸エステル等が知られているが、アニオン系界面活性剤の一種であるポリカルボン酸系分散剤を使用することによりフェライト粒子の分散性が向上し、フェライト粒子の凝集を有効に防止できることがわかった。ポリカルボン酸系分散剤にも種々あるが、フェライト粒子の分散性向上に特に有効なものはポリカルボン酸アンモニウム塩である。

分散剤の添加量は固形分に対し、重量百分比率で0.2%以上であれば有効であるが、2.0%を越えれば逆に残留磁束密度が低下する。

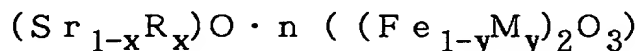
【0008】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の詳細を実施例によりに説明する。

(実施例1)

SrCO_3 、 Fe_2O_3 、R元素の酸化物およびM元素の酸化物を下記の化学式において、 $n=6.0$ 、 $x=2ny$ 、 $x=0.15$ になるよう配合し、湿式にて



混合した後、1200℃で2時間、大気中で仮焼した。R元素としては、Srイオンと類似のイオン半径を有することを基準として、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gdを選択した。またM元素としては、Feイオンと類似のイオン半径を有することを基準として、Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu、Znを選択した。また比較例として、上記化学式において $n=6.0$ 、 $x=y=0$ なる組成物を同様な方法で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。試料振動型磁力計により得られた粗粉碎粉の磁気特性を評価した。この際の測定条件は最大磁場強度が12kOeであり、 $\sigma-1/H^2$ プロットにより本測定条件による飽和磁化 σ_s を求めた。またX線回折により生成した相の同定を行った結果、表1に示すように、M元素にCuを含まない場合はいずれもM相（マグネトプランバイト相）が生成していた。また、表1より、R元素ではLa、M元

素ではMn、Co、Ni、Znをそれぞれ置換元素として選択した場合に、比較例に比して高い飽和磁化あるいは保磁力を有しており、焼結してバルクの磁石とした場合に比較例に比して高性能の磁石材料となりうるポテンシャルを有していることがわかる。またMn+Co、Ni+Co、Zn+CoのようにCoとともに複合置換した場合に、より高性能の磁石材料となりうるポテンシャルを有していることがわかる。その場合のM元素におけるCo含有率は原子百分比率で50%以上が望ましい。

またR元素としてPr、Nd、Sm、Eu、Gd、M元素としてZnを選択した場合、Pr、Ndに関しては、R元素としてLaを選択した場合と同様の高性能磁石材料となりうるポテンシャルを有していることが期待される。

なお、本発明では、La+PrあるいはLa+NdというようなR元素の複合置換が可能であるが、R元素におけるLa含有率を原子百分比率で50%以上とすることが比較例に比して高い飽和磁化を得るために望ましい。

【0009】

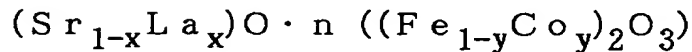
【表1】

No	R元素	M元素	σS (emu/g)	Hc (kOe)	生成相
1	La	100 原子%Ti	64.6	3.1	M相
2		50 原子%Ti + 50 原子%Co	62.1	0.8	M相
3		100 原子%V	59.0	6.4	M相
4		50 原子%V + 50 原子%Co	59.1	6.4	M相
5		100 原子%Mn	67.1	3.7	M相
6		50 原子%Mn + 50 原子%Co	66.8	3.9	M相
7		100 原子%Co	66.0	4.5	M相
8		100 原子%Ni	66.1	2.9	M相
9		50 原子%Ni + 50 原子%Co	65.9	3.5	M相
10		100 原子%Cu	65.8	0.3	M相+異相
11		50 原子%Cu + 50 原子%Co	65.1	1.2	M相+異相
12		100 原子%Zn	68.9	3.1	M相
13		50 原子%Zn + 50 原子%Co	67.8	3.6	M相
比較例	なし	なし	65.4	3.1	M相

【0010】

(実施例2)

A元素としてSr、R元素としてLa、M元素としてCoをそれぞれ選択し、 SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 およびCoOを下記に示す化学式において、 $n=6.0$ 、 $x=2ny$ 、 $x=0\sim0.6$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 1200°C で



2時間、大気中で仮焼した。その後実施例1に示したのと同様な方法により粗粉碎粉を作製し、磁気特性を評価した。その結果を図1に示す。図1より La_2O_3 およびCoOを同時に加えることにより、保磁力が顕著に向上することが明確にわかる。また飽和磁化はほぼその値を維持あるいは顕著な減少を示さないことがわかる。また添加量x値が0.05以上でその効果が顕著となり、0.5を越えると効果が減じることがわかる。従ってx値に関しては、0.05以上、0.5以下が望ましく、更に望ましくは0.07以上、0.4以下である。

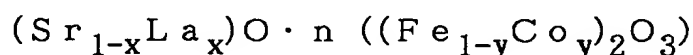
R元素がLa+Pr、La+NdおよびM元素がCo+Zn、Co+Mn、Co+Niの場合においても図1とほぼ同様な傾向が認められた。

またn値が5.4～6.0の範囲では有意に差異は認められず、同様な効果が得られることを確認した。

【0011】

(実施例3)

電荷補償と関連して、R元素とM元素の添加量比の許容範囲を求める検討を行った。A元素としてSr、R元素としてLa、M元素としてCoをそれぞれ選択し、 SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 およびCoOを下記に示す化学式において、 $n=6.0$ 、 $y=0.77\sim1.43 \times 10^{-2}$ 、 $x=0.15$ になるよう配合し、湿式にて



混合した後、 1200°C で2時間、大気中で仮焼した。その後実施例1に示したのと同様な方法により粗粉碎粉を作製し、その磁気特性を評価した。

その結果、電荷バランスが完全に満たされた条件、即ち $x=2ny$ が成り立つ

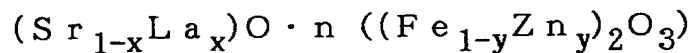
添加量比のみならず、 x/ny 値が 1.6 から 2.4 の範囲にあれば、磁気特性の実質的な劣化は認められず、本発明の効果が維持されることがわかる。一方、 x/ny 値が 2.4 を越えた場合あるいは 1.6 未満の場合には磁気特性の顕著な減少が認められた。従って、 x/ny 値の望ましい範囲は 1.6 以上、2.4 以下である。これを y について整理すると、 y 値の望ましい範囲は下記の式で示される。

$$(x/(2.4n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$$

【0012】

(実施例 4)

A 元素として Sr、R 元素として La、M 元素として Zn をそれぞれ選択し、 $SrCO_3$ 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 および ZnO を下記に示す化学式において、 $n = 5.85$ 、 $x = 2ny$ 、 $x = 0.117$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 $1200^\circ C$ で



2 時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径値が $0.7 \mu m$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。磁石特性におよぼす焼結助剤の効果を調査するため、 SiO_2 と $CaCO_3$ を粉碎粉に対する重量比でそれぞれ 0~0.60%、0.80%(CaO 換算で 0.45%) 粉碎初期に添加した。このスラリーを 10 kOe の磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。この成形体を $1180 \sim 1230^\circ C$ の温度範囲で 2 時間焼結し、焼結体とした。この焼結体を約 $10 \times 10 \times 20 mm$ の形状に加工し、B-H トレーサーにより磁石特性を評価した。結果を図 2 に示す。なお SiO_2 が 0% の場合は iHc 値が極端に低くプロットしていない。

図 2 から SiO_2 添加量の増加に伴い保磁力 iHc 値が増加し、0.45% 添加時に適正な iHc が得られることがわかる。一方 SiO_2 添加量を更に増加し、0.60% とした場合には、 iHc の焼結温度に対する依存性が不安定となる。これは SiO_2 の粒成長抑制効果が過剰となり、焼結時に適正な粒成長が進まなかったためと考えられる。従って、 SiO_2 添加量は重量百分比率で 0.40% 以

上、0.50%以下が望ましいことがわかる。

以上は $n = 5.85$ の場合の結果であるが、望ましい SiO_2 添加量範囲には n 値依存性がある。そこで $n = 5.95$ で同様な検討を行った結果、この場合は重量百分比率で0.20%以上、0.50%以下の SiO_2 添加量が望ましいことがわかった。

SiO_2 添加量を重量百分比率で0.45%と固定して、磁石特性の CaO 添加量依存性を検討した結果、上記とほぼ同様な結果が得られ、これより CaO の望ましい添加量範囲は重量百分比率で0.35~0.55%であることがわかった。

次に、M元素としてZnに代えてCoを選択した以外は上記実施例4のものと同様にして作製した焼結体の磁石特性に及ぼす SiO_2 と CaO の複合添加量の影響を調査した結果、重量百分比率で SiO_2 添加量は0.20%以上、0.50%以下であるとともに CaO 添加量は0.35~0.55%が望ましいことがわかった。

【0013】

(実施例5)

R元素としてLa、M元素としてMn、Co、Ni、Znをそれぞれ選択し、 SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 およびM元素の酸化物を下記に示す化学式において、 $n = 5.85$ 、 $x = 2ny$ 、 $x = 0.117$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、1200℃で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎

$(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{O} \cdot n((\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_3)$ を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径が $0.7\mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。焼結助剤として、 SiO_2 と CaCO_3 を粉碎粉に対する重量比でそれぞれ0.45%、0.80%(CaO 換算で0.45%)粉碎初期に添加した。このスラリーを10kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。この成形体を1180~1230℃の温度範囲で2時間焼結し、焼成体とした。また同様な方法で $x = y = 0$ なる組成を有する試料を比較材(従来材)として作製した。この焼結体を約 $10 \times 10 \times 20\text{mm}$ の形状に加工し、B-Hトレーサーにより磁石特性を評価した。結果を図3に示す。

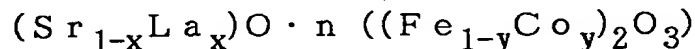
図3より、Mn、Ni、Zn置換材は従来材に比較して低*i*H*c*領域における飽和磁束密度*B_r*の伸びが良好で、飽和磁化*σ_s*向上の効果が顕著にでていると判断される。従って、Mn、Ni、Zn置換材は特に高*B_r*材に適合している。一方、Co置換材は、比較的良好な*B_r*値と高い*i*H*c*値を兼ね備えており、高性能材として非常に有望である。本実施例に示したごとく、従来材に対する本発明材の優位性は明らかである。

なお、仮焼前の配合においてSrCO₃の代わりにBaCO₃を用いた以外は上記実施例5と同様にして製作した焼結体、即ちA元素としてBaを選択した本発明材においても同様な効果が期待される。

【0014】

(実施例6)

R元素としてLa、M元素としてCoOを選択し、SrCO₃、Fe₂O₃、La₂O₃およびCo₃O₄を下記に示す化学式において、*n*=5.85、*x*=2*n**y*、*x*=0.3になるよう配合し、湿式にて混合した後、1200℃で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎



を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径が0.73μmの微粉碎粉を含むスラリーを得た。また、サンドミルを用いて平均粒径が0.43μmの微粉碎粉を含むスラリーを作製した。この際、焼結助剤として、SiO₂とCaCO₃を粉碎粉に対する重量比でそれぞれ0.45%、0.80%(CaO換算で0.45%)粉碎初期に添加した。0.73μmの微粉碎粉を含むスラリーはそのまま10kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。一方、0.43μmの微粉碎粉を含むスラリーは、乾燥した後、混練処理を行った。混練はニーダーを用い、固形分濃度が85%になるよう水を加えて行った。この際、分散性向上を目的としてポリカルボン酸塩を固形分に対する重量比率で0.4%添加した。その後0.73μmの微粉碎粉の場合と同様な方法で成形体を作製した。この成形体を1180~1230℃の温度範囲で2時間焼結し、焼成体とした。また同様な方法で*x*=*y*=0なる組成を有する試料を比較材(従来材)として作製した。この焼結体を約10×10×20mmの形状に加工し、B-H

トレーサーにより磁石特性を評価した。結果を図4に示す。

図4より、 $0.73\mu\text{m}$ と $0.43\mu\text{m}$ のいずれにおいても、LaおよびCo置換材の磁気特性における優位性は明らかである。特に iH_c における向上が顕著である。さらに、 $0.43\mu\text{m}$ レベルまで微粒化し、混練処理を行った材料は約 150G のBr向上が認められ、請求項5に記載した製造方法の有効性が明らかである。

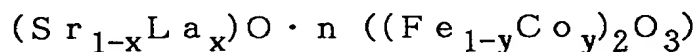
微粉碎粉の平均粒径が磁石特性におよぼす影響をさらに詳細に調べた結果、 $0.7\mu\text{m}$ を越えると上記製造方法の有効性が顕著でなくなり、 $0.40\mu\text{m}$ 未満では焼結時の異常粒成長により逆に磁石特性が劣化することがわかった。従って、微粉碎後の平均粉末粒径の望ましい範囲は $0.70\mu\text{m}$ 以下、 $0.40\mu\text{m}$ 以上である。

また、混練時に添加する分散剤量が磁石特性におよぼす影響をさらに詳細に調べた結果、固形分に対し重量比率で 0.2% 未満では効果が顕著でなく、 2.0% を越えると焼結時の有機物分解により逆に磁石特性が劣化することがわかった。従って分散剤添加量の望ましい範囲は 0.2% 以上、 2.0% 以下である。

【0015】

(実施例7)

SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 を化学式 $\text{SrO} \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ において、 $n=5.95$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 1200°C で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径が $0.80\mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。この際、重量百分比率で粗粉碎粉に対し La_2O_3 を $0\sim 5.0\%$ およびCoOを $0\sim 2.3\%$ 粉碎初期に添加した。また重量百分比率で比較材として Cr_2O_3 を 1.3% 粉碎初期に添加したスラリーを作製した。いずれの場合にも焼結助剤として、 SrCO_3 と SiO_2 と CaCO_3 とを粗粉碎粉に対する重量比でそれぞれ 0.50% 、 0.30% 、 0.80% (CaO換算で 0.45%)粉碎初期に添加した。重量百分比率で La_2O_3 を 2.50% 、およびCoOを 1.15% 添加した場合の最終組成物の組成は、近似的に下記の式において、



$x = 0.15$ 、 $x = 2ny$ 、 $n = 5.85$ の場合に相当する。

$0.80\ \mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーはそのまま 10 kOe の磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。この成形体を $1180\sim 1230^\circ\text{C}$ の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。この焼成体を約 $10\times 10\times 20\text{ mm}$ の形状に加工し、 $B-H$ トレーサーにより磁石特性を評価した。結果を図5に示す。

図5において、重量百分比率で La_2O_3 を 2.50% および CoO を 1.15% 添加した場合(▽)には、無添加の場合(○)に比して特に iHc が格段に改善されることがわかる。また iHc を増加させるために通常添加する Cr_2O_3 添加の場合(×)に比べ高 iHc 領域における B_r の減少が著しく少ないことがわかる。更に、 CoO の単独添加(△, □)あるいは、電荷補償のバランスがくずれた場合(◇)では、有用な磁石特性が得られないことが確認された。

本実施例より、 $R = \text{La}$ 、 $M = \text{Co}$ の場合における本発明の効果が明らかであるとともに、 R および M 元素を近似的に目的の組成物になるよう微粉碎時に添加しても得られる効果は、 R および M 元素を仮焼時に目的の組成物になるように添加したものと同様であることが確認された。

【0016】

上記各実施例では Sr 系フェライトにおいて R 、 M 置換した場合を記載したが、 Ba 系フェライトにおいて R 、 M 置換した場合にも同様な効果が期待できる。

【0017】

【発明の効果】

以上に記述の如く、本発明は実質的にマグネトプランバイト構造を有したフェライト磁石でありながら飽和磁化および／または保磁力を従来に比して大きく向上できるという特長を有しており、コストパフォーマンスに優れた新しいフェライト磁石として広範囲な磁石応用品分野の発展に多大に貢献し得るものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明における X と σ_s 、 Hc との相関の一例を示す図である。

【図2】

本発明における SiO_2 添加量、 CaO 添加量と磁石特性との相関の一例を示す図である。

【図3】

本発明磁石の磁石特性の一例を示す図である。

【図4】

本発明による製造方法の有効性を示す図である。

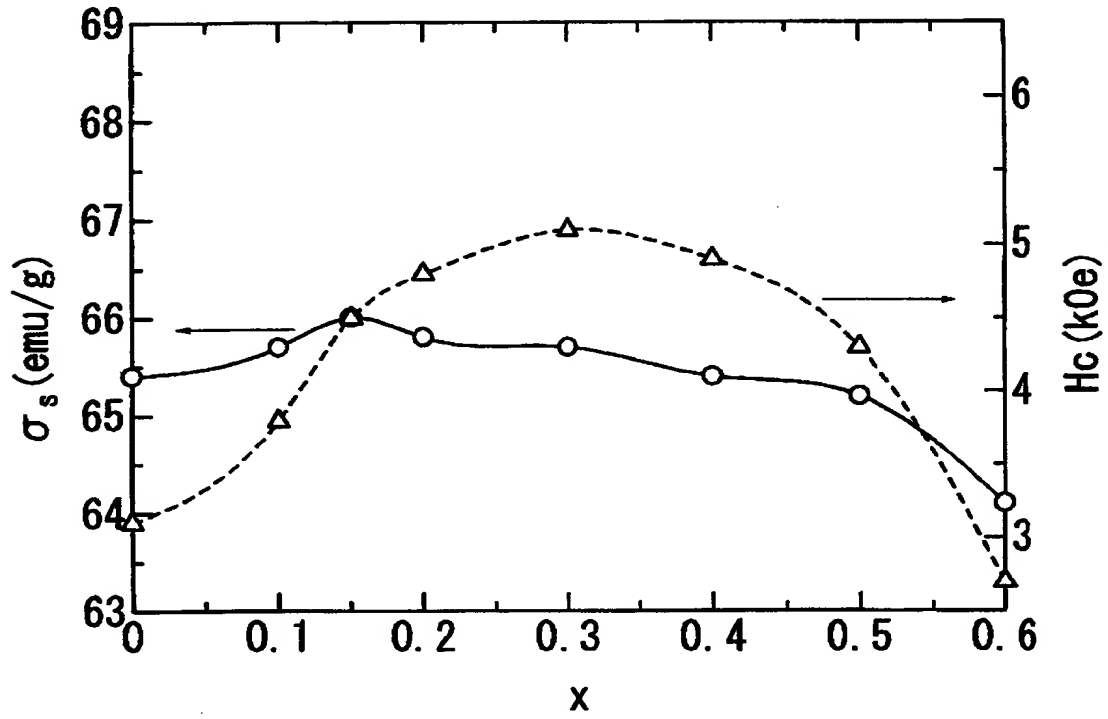
【図5】

本発明磁石の良好な磁石特性の一例を示す図である。

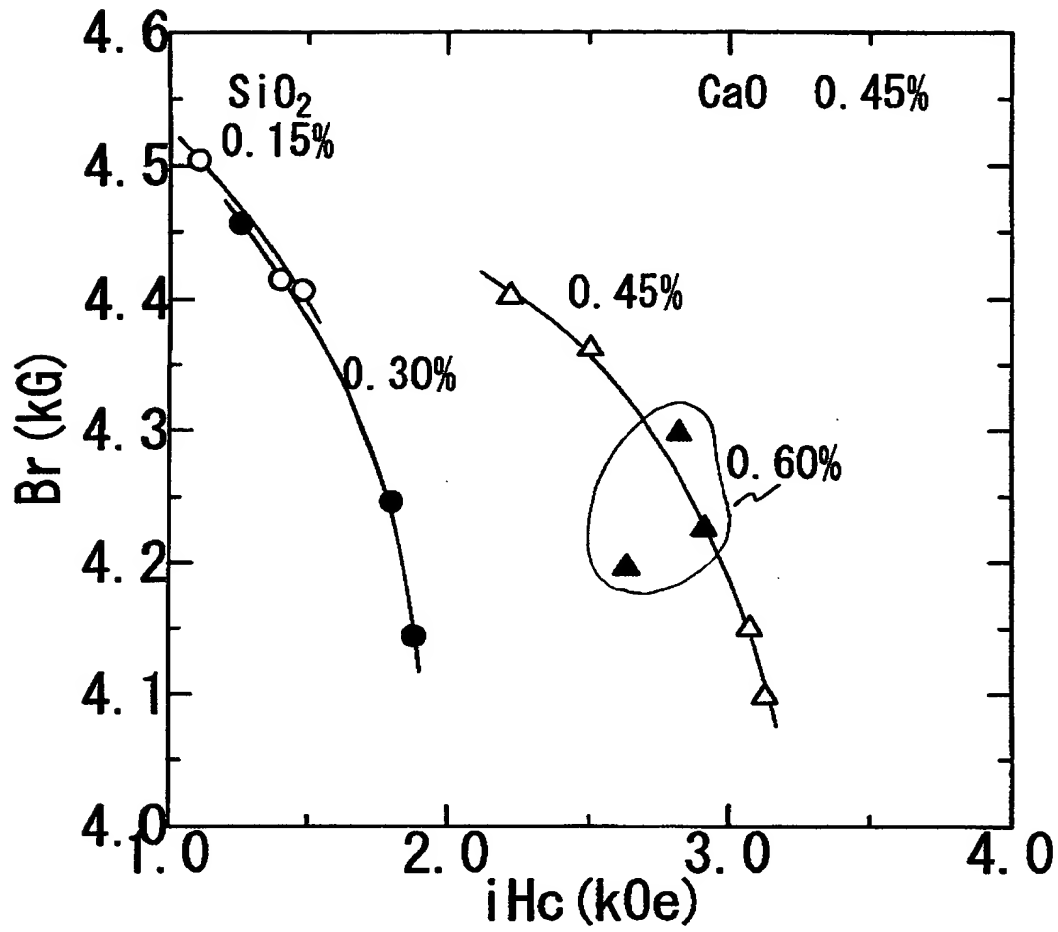
【書類名】

図面

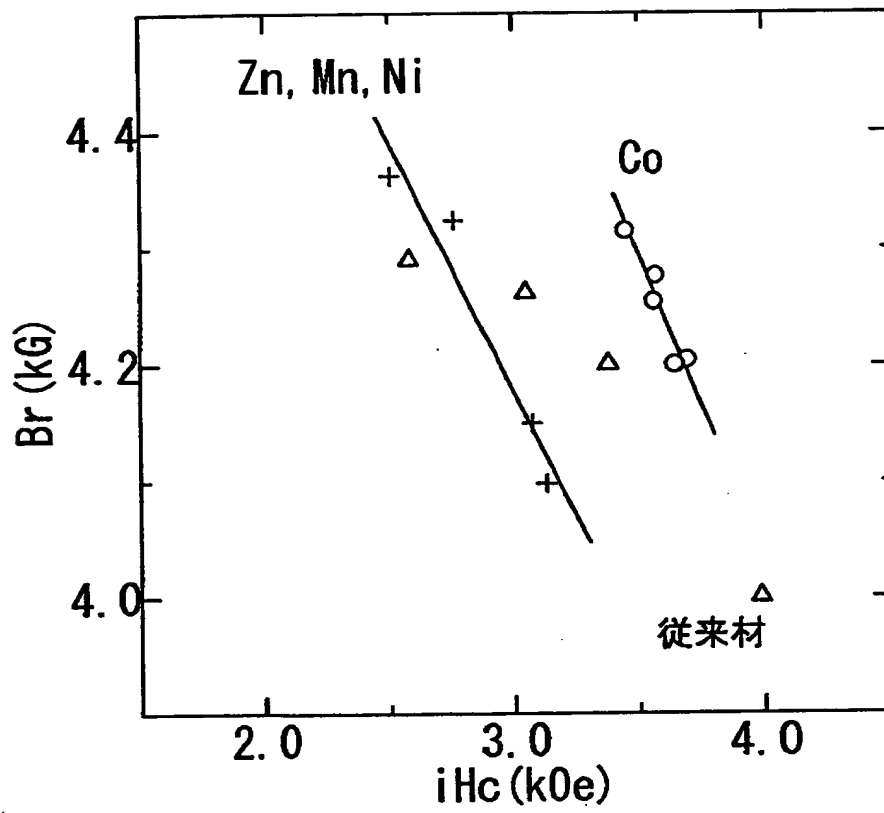
【図1】



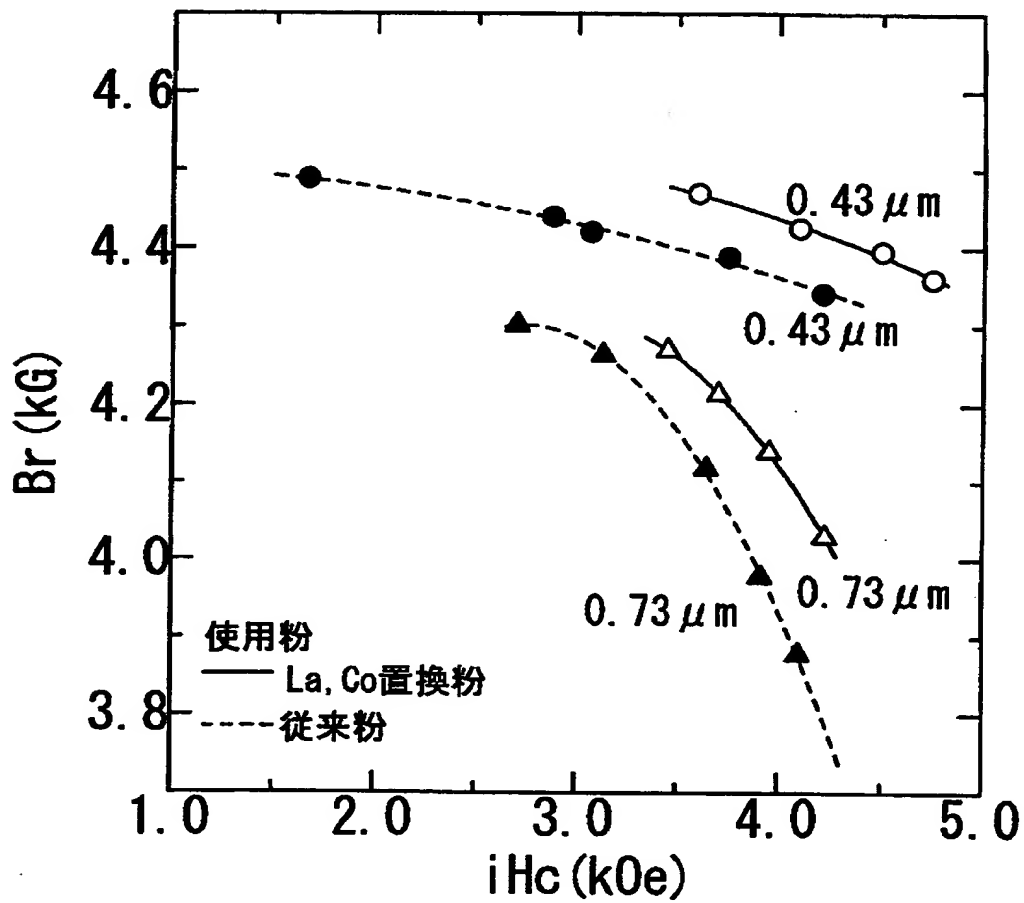
【図2】



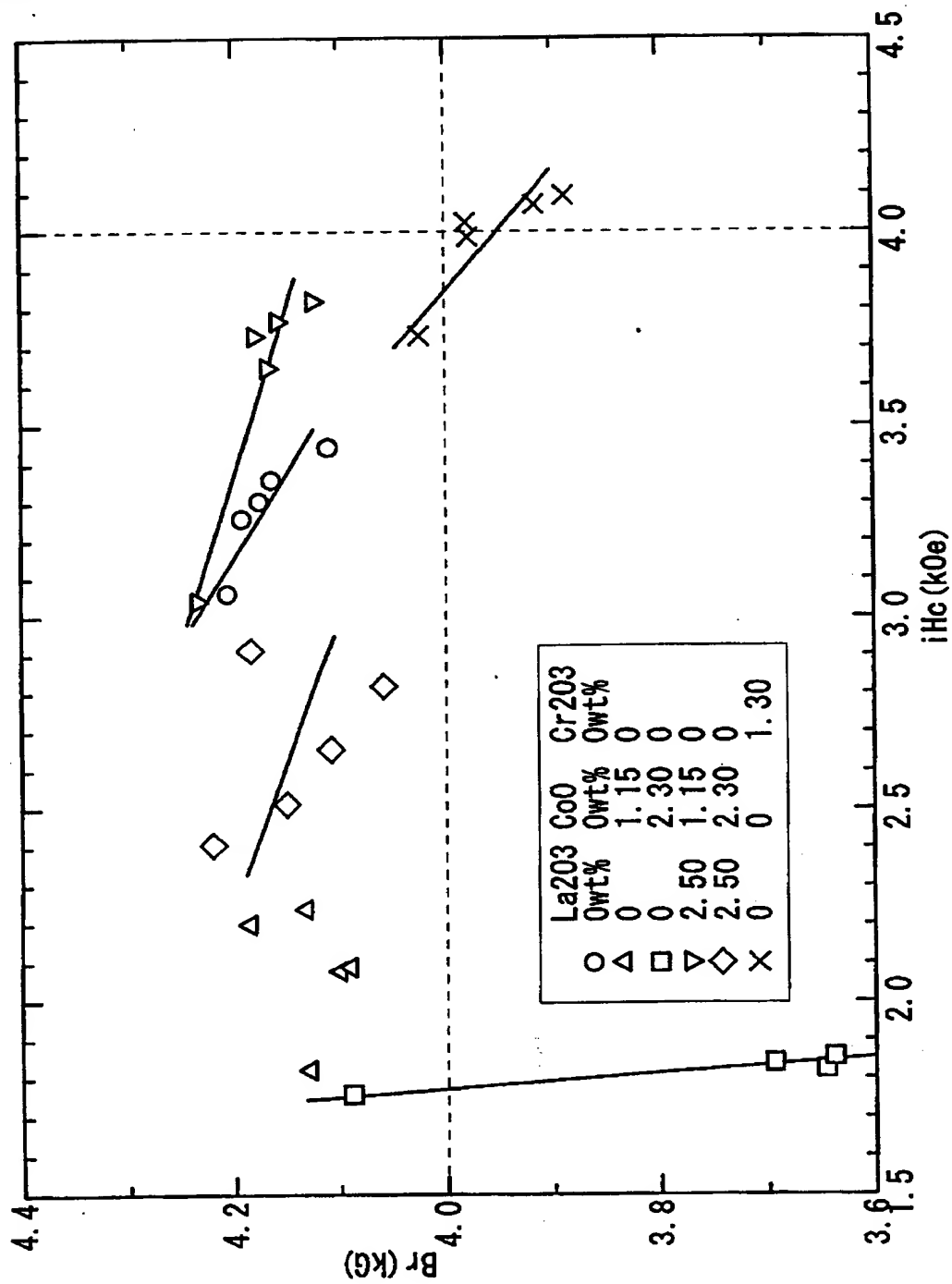
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来に比して高い磁気特性のフェライト磁石およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$ なる基本組成を有するフェライト磁石において、AとしてSrあるいはBaのうちの少なくとも1種以上、RとしてLa、Nd、Prのうちの少なくとも1種以上で必ずLaを含み、MとしてMn、Co、Ni、Znのうちの少なくとも1種以上で必ずCoを含み、

$$0.05 \leq x \leq 0.5$$

$$(x/(2.4n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$$

$$5.4 \leq n \leq 6.0$$

なる条件を満たすように添加量を設定する。

また特に高性能な磁気特性を有する上記フェライト磁石を製造する際、平均粒径が $0.4 \sim 0.7 \mu m$ の範囲まで粉碎後、乾燥あるいは濃縮、混練し、その後磁場中成形、焼結処理を施す。

【選択図】 図5

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000005083

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

【氏名又は名称】

日立金属株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005083]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

氏 名 日立金属株式会社

